

Zur Kristallstruktur des Hopeits, $\text{Zn}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

VON F. LIEBAU

Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg 4, Neunerplatz 2, Deutschland

(Eingegangen am 10. März 1964)

The crystal structure of hopeite, $\text{Zn}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, has been redetermined by Patterson, electron-density, and difference projections onto (001), and least-squares refinement of the x and y parameters. The structure recently proposed in the literature could not be confirmed. The new structure contains isolated PO_4 tetrahedra. Two-thirds of the zinc ions are tetrahedrally coordinated by oxygen atoms of four different PO_4 groups; the remaining zinc ions are surrounded by four water molecules and two oxygen atoms of different PO_4 groups forming $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_2$ octahedra. There are near relations to the structure of phosphophyllite, $\text{Zn}_2\text{Fe}[\text{PO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Vor einigen Jahren haben Mamedow, Gamidow & Below (1961) einen Strukturvorschlag für den Hopeit, $\text{Zn}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, veröffentlicht, nach dem dieses Mineral ein Polyphosphat mit eindimensional ausgedehnten $(\text{PO}_3)_x^{2-}$ -Kettenanionen sein soll. Dieser Vorschlag lässt kaum Beziehungen zu der im gleichen Jahre publizierten Struktur des Phosphophyllit, $\text{Zn}_2\text{Fe}[\text{PO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (Kleber, Liebau & Piatkowiak, 1961) erkennen, obwohl bereits Wolfe (1940) auf Grund der Beziehungen zwischen den Gitterkonstanten beider Minerale auf eine nahe Verwandtschaft ihrer Strukturen hingewiesen hatte. Diese Tatsache sowie einige andere Widersprüche des Strukturvorschlags von Below und Mitarbeitern zu bisherigen chemischen und kristalchemischen Erfahrungen — kondensierte Phosphatanionen in einem natürlichen wasserhaltigen (!) Phosphat, P–O–P-Valenzwinkel von 180° u.a. — liessen es wünschenswert erscheinen, diesen Strukturvorschlag zu überprüfen.

Zu diesem Zweck wurde ein Hopeit von Broken Hill, Nordrhodesien, untersucht. Die Gitterkonstanten ergaben sich in guter Übereinstimmung mit Wolfe (1940) zu $a = 10,62$, $b = 18,43$, $c = 5,02$ Å. Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen der $(hk0)$ -, $(hk1)$ -, $(hk2)$ -, $(h0l)$ -, $(h1l)$ -, $(0kl)$ - und $(1kl)$ -Ebenen mit $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung führten auf die Auslöschungsbedingungen

$$\begin{aligned} hk0 & \text{ ausgelöscht für } h = 2n + 1, \\ 0kl & \text{ ausgelöscht für } k + l = 2n + 1. \end{aligned}$$

Da der Howells-Phillips-Rogers-Test (Lipson & Cochran, 1953) für die $hk0$ -Reflexe eindeutig für das Vorliegen eines Symmetriezentrums spricht, wurde die Raumgruppe $Pnma$ (D_{2h}^{16}) angenommen, was durch die erhaltene Struktur bestätigt wurde.

Die Intensitäten wurden aus integrierten Weissenberg-Aufnahmen mit verschiedenen Belichtungszeiten mit Hilfe eines Joyce-Doppelstrahl-Mikrodensitometers bestimmt. Die aus 105 beobachteten $hk0$ -Reflexen berechnete Pattersonprojektion $P(u, v)$ ist der entsprechenden Projektion des Phosphophyllits sehr ähnlich und ergab ungefähre Parameter für das

in allgemeiner Lage befindliche ZnII-Atom. Mit Hilfe des zugehörigen $(2x, 2y)$ -Patterson-Maximums (rotation peak nach Buerger) wurde eine Minimumfunktion

Tabelle 1. Atomkoordinaten in Bruchteilen der Elementarzelle

Atom	x	y
Zn(1)	0,486	$\frac{1}{4}$
Zn(2)	0,106	0,001
P	0,353	0,093
O(1)	0,390	0,173
O(2)	0,452	0,040
O(3)	0,221	0,084
O(4)	0,346	0,074 ₅
H ₂ O(1)	0,351	$\frac{1}{4}$
H ₂ O(2)	0,632	$\frac{1}{4}$
H ₂ O(3)	0,588	0,168

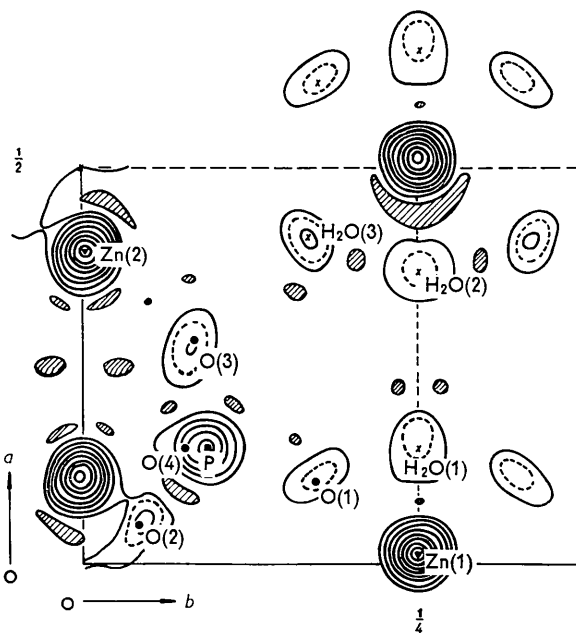
Fig. 1. Elektronendichteprojektion $\rho(x, y)$ des Hopeits. Negative Bereiche schraffiert.

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Werte der Struktur Faktoren

hko	$ F_o $	F_c	hko	$ F_d $	F_c	hko	$ F_o $	F_c	hko	$ F_o $	F_c	hko	$ F_o $	F_c
020	134	132	2,13,0	54	-47	4,15,0	33	41	6,17,0	20	-22	10,2,0	22	16
040	201	227	2,14,0	56	-58	4,16,0	-	-24	6,18,0	107	-117	10,3,0	38	39
060	50	-32	2,15,0	-	-3	4,17,0	-	-9	6,19,0	-	5	10,4,0	131	117
080	164	149	2,16,0	57	75	4,18,0	95	-105	6,20,0	22	10	10,5,0	-	-6
0,10,0	94	69	2,17,0	18	14	4,19,0	-	20				10,6,0	142	133
0,12,0	288	324	2,18,0	18	8	4,20,0	46	-40	800	159	144	10,7,0	18	9
0,14,0	18	-5	2,19,0	60	53	4,21,0	-	4	810	105	-99	10,8,0	101	97
0,16,0	80	95	2,20,0	47	54	4,22,0	99	-96	820	-	1	10,9,0	30	-31
0,18,0	-	9	2,21,0	20	26				830	58	-60	10,10,0	26	29
0,20,0	101	121	2,22,0	13	-22	600	20	-7	840	102	87	10,11,0	24	28
0,22,0	70	64				610	20	15	850	84	-82	10,12,0	82	80
0,24,0	107	142	400	199	-228	620	101	-115	860	-	-11	10,13,0	39	-35
			410	-	7	630	100	96	870	78	68	10,14,0	64	49
200	105	121	420	147	-159	640	37	-32	880	121	101	10,15,0	37	37
210	92	-91	430	34	32	650	50	-48	890	26	16			
220	62	-65	440	39	-35	660	228	-239	8,10,0	59	38	12,0,0	-	3
230	110	-110	450	68	-52	670	29	-22	8,11,0	33	45	12,1,0	18	-14
240	138	178	460	171	-165	680	16	-3	8,12,0	136	124	12,2,0	42	-35
250	72	-78	470	16	-18	690	119	-119	8,13,0	89	-79	12,3,0	78	72
260	75	74	480	70	-47	6,10,0	75	-83	8,14,0	-	6	12,4,0	16	-5
270	63	45	490	67	-57	6,11,0	-	1	8,15,0	16	-17	12,5,0	18	-7
280	106	102	4,10,0	192	-176	6,12,0	-	-2	8,16,0	74	69	12,6,0	26	-21
290	63	62	4,11,0	-	-2	6,13,0	26	19	8,17,0	16	-21	12,7,0	-	5
2,10,0	82	-85	4,12,0	134	-135	6,14,0	98	-88				12,8,0	-	4
2,11,0	-	19	4,13,0	22	16	6,15,0	58	55	10,0,0	48	55	12,9,0	43	-44
2,12,0	26	35	4,14,0	84	-97	6,16,0	36	-28	10,1,0	41	-42	12,10,0	20	-19

$M_2(x, y)$ gezeichnet, aus der bereits die Maxima aller übrigen Atome (ausgenommen OII, dessen Maximum mit dem des Phosphoratoms koinzidiert) zu entnehmen waren. Zur Berechnung der Struktur Faktoren wurden Atomformfaktoren für Zn^{2+} , P^{3+} und O^{2-} verwendet.

Tabelle 1 enthält die ermittelten x - und y -Koordinaten, Tabelle 2 beobachtete und berechnete $F(hk0)$ -Werte. Fig. 1 gibt die abschliessend berechnete Elektronendichte-Projektion $\rho(x, y)$ wieder, die selbst in kleineren Details derjenigen entspricht, die wir (Kleber, Liebau & Piatkowiak, 1961) für den Phosphophyllit erhalten haben. In Fig. 2(a) ist die Struktur des Hopeits schematisch dargestellt.

Beschreibung der Struktur

Die Projektion der Struktur auf die (a, b) -Ebene lässt bereits eindeutig das Bauprinzip des Hopeits erkennen. Die ermittelte Struktur enthält *isolierte* PO_4 -Tetraeder; Hopeit ist also ein Orthophosphat und nicht, wie Below und Mitarbeiter angeben, ein Polyphosphat mit kettenförmigen Phosphatanionen. Das steht in gutem Einklang mit der Erfahrung, dass bisher in keinem natürlichen Phosphatmineral kondensierte Phosphatanionen gefunden wurden, da die P-O-P-Bindung durch Wassereinwirkung relativ leicht gespalten wird. Treten schon in *wasserfreien* natürlich vorkommenden Phosphaten keine P-O-P-Bindungen auf, so sind sie in einem Mineral der Zusammensetzung $Zn_3[PO_4]_2 \cdot 4H_2O$ schon gar nicht zu erwarten. Da der Hopeit isolierte PO_4 -Gruppen enthält, entfällt gleichzeitig die Notwendigkeit P-O-P-Valenzwinkel von 180° annehmen zu müssen, wie sie der Below'sche Strukturvorschlag auf Grund der Symmetrie $Pnma$ zwangsläufig fordert. Solche gestreckte P-O-P-Bindungen sind mit dem gemischt heteropolar-homöopolaren

Bindungscharakter der P-O-Bindung nicht verträglich (Liebau, 1961).

Das Zink nimmt in der Struktur des Hopeits eine doppelte Stellung ein. Zwei Drittel der Zinkionen

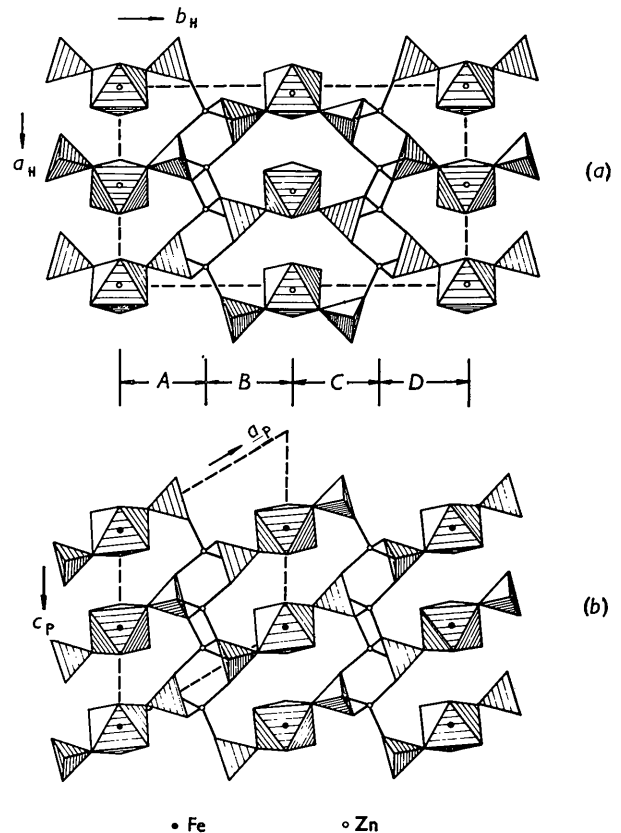
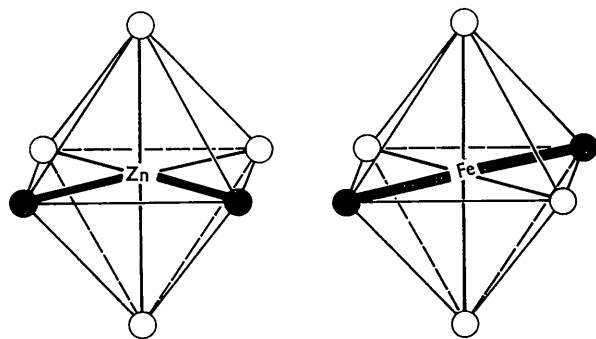


Fig. 2. Vergleich der Kristallstrukturen von Hopeit und Phosphophyllit. (a) Hopeitstruktur projiziert auf (001). (b) Phosphophyllitstruktur projiziert auf (010).

(ZnI) sind annähernd tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben, die vier verschiedenen PO_4 -Tetraedern angehören. Die restlichen Zinkionen (ZnII) sind ungefähr oktaedrisch von $4H_2O$ -Molekülen und 2 Sauerstoffatomen, die 2 verschiedenen PO_4 -Gruppen angehören, umgeben. Die Hopeitstruktur steht in dieser Hinsicht nicht einmalig da, denn auch im γ - $Zn_3[PO_4]_2$ (Calvo, 1963), im $ZnSO_4 \cdot Zn(OH)_2$ (Iitaka, Oswald & Locchi, 1962) und in der Verbindung $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2 \cdot H_2O$ (Nowacki & Silverman, 1961) wurden ZnO_4 -Tetraeder neben ZnO_6 -Oktaedern in der gleichen Struktur gefunden.

Aus Fig. 2 ist die Verwandtschaft der Strukturen von Hopeit $Zn_3[PO_4]_2 \cdot 4H_2O$, und Phosphophyllit, $Zn_2Fe[PO_4]_2 \cdot 4H_2O$, zu sehen. Beide Strukturen enthalten gleichartige, sich parallel (010) erstreckende Schichten der Dicke $\frac{1}{2}b_H$. Benachbarte Schichten sind im Hopeit gegenüber denjenigen des Phosphophyllits z.T. um $\frac{1}{2}a_H$ verschoben (Schicht B), z.T. um eine parallel b_H verlaufende zweizählige Achse gedreht (Schicht C) und z. T. verschoben und gedreht (Schicht D). Es handelt sich also nicht um eine einfache feingebauerte Verzwilligung, wie man aufgrund der Abmessungen der Elementarzellen beider Strukturen zunächst vermuten könnte. Die Schichtfolge im Hopeit ist daher völlig regelmässig, wie aus dem Fehlen von diffusen Fehlordnungsinterferenzen mit $h=2n+1$ hervorgeht.

Dass durch Ersatz der Fe^{2+} -Ionen (Ionenradius



○ H_2O ● ○ eines PO_4 -Tetraeders

Fig. 3. Vergleich der Symmetrien der $[Zn(H_2O)_4O_2]$ -Oktaeder im Hopeit und der $[Fe(H_2O)_4O_2]$ -Oktaeder im Phosphophyllit.

$r=0,74 \text{ \AA}$, Elektronegativität $X=1,7$) des Phosphophyllits durch die kristalchemisch ähnlichen Zn^{2+} -Ionen ($r=0,74 \text{ \AA}$, $X=1,5$) keine unbegrenzte Mischkristallreihe mit Hopeit als isotypem Endglied gebildet wird, ist durch die verschiedene Symmetrie der $[FeO_2(H_2O)_4]$ - und der $[ZnO_2(H_2O)_4]$ -Oktaeder (Fig. 3) bedingt. Diese ist nach der Ligandenfeld-Theorie wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass beim Phosphophyllit eine innere Hybridisation d^2sp^3 unter Beteiligung des $3d_{z^2}$ - und des $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitals vorliegt, während beim Hopeit infolge der besetzten $3d$ -Orbitale des Zinks äussere Hybridisation sp^3d^2 unter Beteiligung der entsprechenden $4d$ -Orbitale eintritt.

Da bereits die Berechnung der Projektion auf die (a, b) -Ebene das Strukturprinzip des Hopeits eindeutig wiedergibt und die so ermittelte Struktur die oben erwähnten Widersprüche zwischen dem Strukturvorschlag von Mamedow, Gamidow & Below (1961) und den experimentellen Erfahrungen beseitigt, ist eine vollständige Strukturbestimmung nicht beabsichtigt.*

Herrn Prof. Dr. A. Schüller, Heidelberg, und Herrn Prof. Dr. A. C. Smith vom U. S. National Museum, Washington, danke ich für je eine Probe Hopeit.

Literatur

- CALVO, C. (1963). *Phys. Chem. Solids*, **24**, 141.
 GAMIDOW, R. S., GOLOWATSCHEW, W. P., MAMEDOW, C. S. & BELOW, N. W. (1963). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **150**, 381.
 IITAKA, Y., OSWALD, H. R. & LOCCHI, S. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 559.
 KLEBER, W., LIEBAU, F. & PIATKOWIAK, E. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 795.
 LIEBAU, F. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1103.
 LIEBAU, F. (1962). *Chem. d. Erde*, **22**, 430.
 LIPSON, H. & COCHRAN, W. (1953). *The Determination of Crystal Structures*, p. 35 f. London: Bell.
 MAMEDOW, C. S., GAMIDOW, R. & BELOW, N. W. (1961). *Kristallografija*, **6**, 114.
 NOWACKI, W. & SILVERMAN, J. N. (1961). *Z. Kristallogr.* **115**, 21.
 WOLFE, C. W. (1940). *Amer. Min.* **25**, 787.

* In einer kurzen Mitteilung ändern Gamidow, Golowatschew, Mamedow & Below (1963) ihren Strukturvorschlag von 1961. Die von ihnen jetzt angegebenen x, y -Koordinatenwerte stimmen mit den von mir (Liebau, 1962) durch die Abbildung mitgeteilten Werten überein.